

REC'D 28 NOV 2000

PCT/JP 00/06903

WIPO

PCT

04.10.00

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/6903

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

出願年月日
Date of Application:

1999年12月24日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第367237号

出願人
Applicant(s):

クラリアント ジャパン 株式会社

097857553

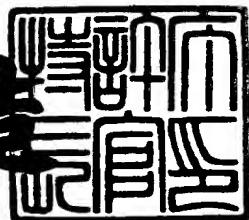
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年11月10日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3092597

【書類名】 特許願
【整理番号】 K99064
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03F 7/004
パン 株式会社内
【氏名】 高橋 修一
【特許出願人】
【識別番号】 397040605
【氏名又は名称】 クラリアント ジャパン 株式会社
【代理人】
【識別番号】 100108350
【弁理士】
【氏名又は名称】 鐘尾 宏紀
【選任した代理人】
【識別番号】 100091948
【弁理士】
【氏名又は名称】 野口 武男
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 045447
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9715406
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感光性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルカリ可溶性樹脂およびキノンジアジド基を含む感光剤を含有する感光性樹脂組成物。この感光性樹脂組成物は、ノボラック樹脂を少なくとも含有し、かつキノンジアジド基を含む感光剤の量が、感光性樹脂組成物中の樹脂成分 100 重量部に対し 1 ~ 20 重量部であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項 2】 感光性樹脂組成物中の樹脂成分が、ノボラック樹脂と、ポリアクリル酸エステルおよびポリメタクリル酸エステルから選ばれる少なくとも一種とを含むことを特徴とする請求項 1 記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 3】 感光性樹脂組成物中の樹脂成分が、ノボラック樹脂と、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルから選ばれる少なくとも二種の単量体から得られる共重合体とを含むことを特徴とする請求項 1 記載の感光性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感光性樹脂組成物、さらに詳細には半導体デバイス、フラットパネルディスプレー（F P D）の製造等に好適な感光性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

L S I などの半導体集積回路や、F P D の表示面の製造、サーマルヘッドなどの回路基板の製造等を始めとする幅広い分野において、微細素子の形成あるいは微細加工を行うために、従来からフォトリソグラフィー技術が用いられている。フォトリソグラフィー技術では、レジストパターンを形成するためにポジ型またはネガ型の感光性樹脂組成物が用いられる。これら感光性樹脂組成物の内、ポジ型感光性樹脂組成物としては、アルカリ可溶性樹脂と感光剤としてのキノンジアジド化合物を含有する組成物が広く用いられている。この組成物は、例えば「ノ

ボラック樹脂／キノンジアジド化合物」として、特公昭54-23570号公報（米国特許第3, 666, 473号明細書）、特公昭56-30850号公報（米国特許第4, 115, 128号明細書）、特開昭55-73045号公報、特開昭61-205933号公報等多くの文献に種々の組成のものが記載されてい
る。ノボラック樹脂と感光性樹脂組成物を含む組成物は、今までノボラック樹脂ばかりが感光性樹脂面から研究開発が行われてき
た。

の観点からは、新しい樹脂の開発は勿論であるが、従来知られた樹脂の物性などを改善することにより、優れた特性を有する感光性樹脂組成物を得ることもなされている。例えば、特開昭60-140235号公報、特開平1-105243号公報には、ノボラック樹脂に、ある特有の分子量分布をもたせることにより、また特開昭60-97347号公報、特開昭60-189739号公報、特許第2590342号公報には、低分子量成分を分別除去したノボラック樹脂を用いることにより、優れた特性を有する感光性樹脂組成物を提供する技術が開示されている。また、ネガ型感光性樹脂組成物としては、ノボラック樹脂と架橋剤としてのアルコキシメチル化メラミン、酸発生剤としてのハロゲン化トリアジンとを組み合せたもの（特開平5-303196号公報）などが知られている。

【0003】

しかしながら、半導体素子の集積回路の集積度は、年々高まっており、半導体素子等の製造においては、サブミクロン以下の線幅のパターン加工が要求され、前記従来技術では十分に対応できなくなってきた。また、液晶ディスプレー（LCD）などの表示面の製造においてもマザーガラスの大型化とともに、高精細化も求められている。この高精細化のためには、感光性樹脂組成物に、優れた塗布性やプロセス条件への依存性の小ささ、レジストパターンの優れた線幅均一性などが要求される。上記塗布性の改善の一手法としては、感光性樹脂組成物中に添加される界面活性剤の種類や量の検討が行われてきた。その他には、沸点、動粘度、蒸発速度を限定した溶剤を含む感光性樹脂組成物（特開平10-186637号公報）やプロピレングリコール、ジプロピレングリコールから選ばれた溶剤の検討が報告されている。また、このような微細な加工が要求される用途においては、解像力はもとより、良好なパターンの再現性も求められ、さら

には製造コストの面から、製造時のスループット（単位時間当たりの収量）の向上、感光性樹脂組成物の低コスト化が求められている。こうした状況下、感光性樹脂組成物の高感度化および低コスト化は重要な課題となっている。

【0004】

感光剤の添加量を減らすことが行われるが、そのような方法によると、レジストの耐熱性が低下して、半導体デバイス等の製造工程において耐エッチング性が低下したり、現像性が悪化し、スカム（現像残り）が生じたり、残膜率が低下するなどの問題が生じる。これまでに、特定のフェノール化合物から誘導されたノボラック樹脂の分子量範囲を特定した混合樹脂を用いる技術（特開平7-271024号公報）、特定のフェノール化合物から誘導されたノボラック樹脂で分子量範囲、分散度が特定され、さらにフェノール性水酸基を有するポリヒドロキシ化合物を含有する技術（特開平8-184963号公報）、トリヒドロキシベンゾフェノンのナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとトリヒドロキシベンゾフェノンをある一定の割合で混合する感光成分を用いる技術（特開平8-82926号公報）などが提案されている。しかしながら前記全ての要件が十分に満たされたものではなく、このためこれらの要件を満足させうる感光性樹脂組成物が望まれている。また、感光性樹脂組成物の低コスト化のためにも、単価の高い感光剤の添加量を減らすことが望まれているが、感光剤の添加量を減らすと上記したような問題が発生する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上記のような状況に鑑み、本発明は、感光剤の含有量を従来より少量にしてもなお、高残膜性と高感度化を両立させることができ実用上可能で、塗布性およびレジストパターンの線幅均一性に優れ、かつプロセス条件への依存性が小さく、良好なパターンを形成することができる感光性樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、銳意研究、検討を行った結果、アルカリ可溶性樹脂およびキノンジアジド基を含む感光剤を含有する感光性樹脂組成物において、感光剤の量を従来より少量にした場合においても、アルカリ可溶性樹脂としてノボラック樹脂を用い、その分子量を従来感光性樹脂組成物に用いられているノボラック樹脂の分子量より小さいものを用いることによって上記目的を達成することができるこ~~と~~^とを見いだし、本発明に至る。

すなわち、本発明は、アルカリ可溶性樹脂およびキノンジアジド基を含む感光剤を含有する感光性樹脂組成物において、アルカリ可溶性樹脂が、ポリスチレン換算重量平均分子量3,000~12,000のノボラック樹脂を少なくとも含有し、かつキノンジアジド基を含む感光剤の量が、感光性樹脂組成物中の樹脂成分100重量部に対し1~20重量部であることを特徴とする感光性樹脂組成物に関する。

【0007】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明においては、アルカリ可溶性樹脂としてポリスチレン換算重量平均分子量が3,000~12,000であるノボラック樹脂が用いられる。本発明において用いられるノボラック樹脂は、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド基を含む感光剤を含有する感光性樹脂組成物において用いられている従来公知のノボラック樹脂と同じものであってよい。本発明のノボラック樹脂は、公知のノボラック樹脂同様、例えば、種々のフェノール類の単独あるいはそれらの複数種の混合物をフォルマリンなどのアルデヒド類で重縮合する方法によって製造することができる。

【0008】

本発明のノボラック樹脂を構成するフェノール類としては、例えばフェノール、p-クレゾール、m-クレゾール、o-クレゾール、2,3-ジメチルフェノール、2,4-ジメチルフェノール、2,5-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、3,5-ジメチルフェノール、2,3,4-トリメチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、メチレ

ンビスフェノール、メチレンビスp-クレゾール、レゾルシン、カテコール、2-メチルレゾルシン、4-メチルレゾルシン、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、2,3-ジクロロフェノール、m-メトキシフェノール、 α -メトキシフェノール、p-ブロキシフェノール、 α -エチルフェノール、 β , γ -エチルジフェノール、 α -ナフトール、 β -ナフトールなどが挙げられ、これらは単独でまたは複数の混合物として用いることができる。

【0009】

また、アルデヒド類としては、ホルマリンの他、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロロアセトアルデヒドなどが挙げられ、これらは単独でまたは複数の混合物として用いることができる。

本発明の感光性樹脂組成物において用いられるノボラック樹脂の重量平均分子量は、ポリスチレン換算で3,000~12,000、より好ましくは4,000~10,000である。

【0010】

本発明においては、上記ポリスチレン換算重量平均分子量が3,000~12,000であるノボラック樹脂とともに、本発明の目的の達成を妨げない範囲において、従来公知の、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド基を含む感光剤を含有する感光性樹脂組成物において用いられているアルカリ可溶性樹脂を用いることができる。

【0011】

一方、本発明において、キノンジアジド基を含む感光剤は、感光性樹脂組成物中の樹脂成分100重量部に対し、従来普通に用いられている量より少ない量であって、実用上残膜率の低下を招くと考えられていた1~20重量部の量で用いられる。本発明においては、アルカリ可溶性樹脂としてポリスチレン換算重量平均分子量が3,000~12,000であるノボラック樹脂を用いるとともに、感光剤の量を上記の通りの量とすることによって、塗布性が改善され、それと同

時にレジストパターンのプロセス依存性が小さく、優れた線幅均一性を示す感光性樹脂組成物が得られる。しかし、感光性樹脂組成物中の樹脂成分として、ポリスチレン換算重量平均分子量が3,000～12,000であるノボラック樹脂を含むアルカリ可溶性樹脂のみを樹脂成分として用いる場合には、残膜性が悪く、レジストとして機能し難くなる場合がある。この問題を解決するため、未発明の感光性樹脂組成物として、第一樹脂成分として、第一樹脂成分として、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、アルキルまたは（置換）アリールアクリレート、アルキルまたは（置換）アリールメタクリレート、ステレン、アミノスチレン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルカルバゾール、2-ビニルキノリン、ビニルシクロヘキサン、ビニルナフタレン、ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルフタルイミド等から選ばれる少なくとも二種のモノマーから得られる共重合体を用いることが望ましい。これら重合体は単独で用いられてもよいし、二種以上を併用してもよい。これら重合体の添加により、残膜性の問題を解決することができることは予想外のことである。第二樹脂成分としては、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステルなどの重合体、アルキルまたは（置換）アリールアクリレート、あるいはアルキルまたは（置換）アリールメタクリレートなどのアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルから選ばれる少なくとも二種の单量体から得られる共重合体、およびこれらの任意の混合物が特に好ましいものである。

[0012]

また、本発明において第二樹脂成分として用いられる重合体は、以下の溶解速度の算出方法で算出された 2.38 重量% 水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に対する溶解速度が、 $1500 \text{ \AA}/\text{分}$ 以下であることが好ましい。

(溶解速度の算出方法)

第二樹脂成分として用いられる重合体の溶液をシリコンウェハー上に回転塗布し、100℃、90秒間ホットプレートにてベーク後、約1.5 μm厚の重合体膜を形成する。この時の重合体膜の膜厚 d_1 (Å) を測定し、次いでこの重合体膜を2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で、23℃、60秒間現像する。現像後、再度重合体の膜厚 d_2 (Å) を測定し、現像前後の膜厚差

$(d_1 - d_2)$ を溶解速度 (Å/分) とする。

【0013】

本発明において、第二樹脂成分として好ましく用いられるポリアクリル酸エステルあるいはポリメタクリル酸エステルとしては、具体的には、例えば次のように
ポリアクリル酸エステル、

ポリメチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリn-ブロピルアクリレート、ポリイソプロピルアクリレート、ポリn-ブチルアクリレート、ポリイソブチルアクリレート、ポリt-ブチルアクリレート、ポリn-ヘキシルアクリレート、ポリシクロヘキシルアクリレート、ポリベンジルアクリレート、ポリ2-クロルエチルアクリレート、ポリメチル- α -クロルアクリレート、ポリフェニル- α -ブロモアクリレートなど

ポリメタクリル酸エステル：

ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリn-ブロピルメタクリレート、ポリイソプロピルメタクリレート、ポリn-ブチルメタクリレート、ポリイソブチルメタクリレート、ポリt-ブチルメタクリレート、ポリn-ヘキシルメタクリレート、ポリシクロヘキシルメタクリレート、ポリベンジルメタクリレート、ポリフェニルメタクリレート、ポリ1-フェニルエチルメタクリレート、ポリ2-フェニルエチルメタクリレート、ポリフルフリルメタクリレート、ポリジフェニルメチルメタクリレート、ポリベンタクロルフェニルメタクリレート、ポリナフチルメタクリレートなど

【0014】

上記第二樹脂成分をなす重合体あるいは共重合体の好ましい重量平均分子量は、ポリスチレン換算で2,000~80,000、より好ましくは5,000~40,000、さらに好ましくは7,000~15,000である。

これら重合体あるいは共重合体とノボラック樹脂との比は、重量比で、通常1:100~10:100、好ましくは2:100~5:100である。

【0015】

本発明の感光性樹脂組成物において用いられるキノンジアジド基を含む感光剂

としては、従来公知のキノンジアジド基を含む感光剤の何れのものをも用いることができるが、ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドやベンゾキノンジアジドスルホン酸クロリドのようなキノンジアジドスルホン酸ハライドと、この酸ハライドと縮合反応可能な官能基を有する低分子化合物または高分子化合物とを反応させることによって、本発明の感光性樹脂組成物が得られる。この場合、水酸基と結合する官能基としては水酸基が最も好適である。また、水酸基を含む低分子化合物としては、たとえばハイドロキノン、レゾルシン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4, 6'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン等があげられ、水酸基を含む高分子化合物としては、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン等があげられる。これらキノンジアジド基を含む感光剤は、本発明においては、感光性樹脂組成物中の樹脂成分100重量部に対し、1~20重量部、好ましくは10~20重量部用いられる。なお、本発明において感光性樹脂組成物中の樹脂成分とは、感光性樹脂組成物中に存在するアルカリ可溶性樹脂、上記第二樹脂成分をも含む全樹脂を指すものである。

【0016】

本発明のアルカリ可溶性樹脂、第二樹脂成分並びに感光剤を溶解させる溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸メチル、乳酸エチル酸の乳酸エステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチル

エチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサン等のケトン類、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類等をあげることができる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

本発明の星光性樹脂組成物には、必要に応じて、接着助剤や界面活性剤等を配合することができる。染料の例としては、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン等が、接着助剤の例としては、アルキルイミダゾリン、酪酸、アルキル酸、ポリヒドロキシスチレン、ポリビニルメチルエーテル、 t -ブチルノボラック、エポキシシラン、エポキシポリマー、シラン等が、界面活性剤の例としては、非イオン系界面活性剤、例えばポリグリコール類とその誘導体、すなわちポリプロピレングリコールまたはポリオキシエチレンラウリルエーテル、フッ素含有界面活性剤、例えばフロラード（商品名、住友3M社製）、メガファック（商品名、大日本インキ化学工業社製）、スルフロン（商品名、旭ガラス社製）、または有機シロキサン界面活性剤、例えばKP341（商品名、信越化学工業社製）がある。

【0018】

【実施例】

以下に本発明をその実施例をもって説明するが、本発明の態様はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0019】

実施例1

重量平均分子量がポリスチレン換算で6,000のノボラック樹脂と重量平均分子量がポリスチレン換算で10,000のポリ t -ブチルメタクリレート(PtBMA)との100:3の混合比からなる混合物100重量部、および2,3,4,4'-(テトラヒドロキシベンゾフェノンと1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロライドのエステル化物19重量部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、これに、回転塗布の際にレジスト膜上にできる放射状のしわ、いわゆるストリエーションを防止するため、更にフ

ツ素系界面活性剤、フロラードー472（住友3M社製）を300 ppm添加して攪拌した後、0.2 μmのフィルターでろ過して、本発明の感光性樹脂組成物を調整した。この感光性樹脂組成物の感度および塗布性を、以下のようにして測定した。結果を表1および表2に示す。

【感度】

感光性樹脂組成物を4インチシリコンウェハー上に回転塗布し、ベーク温度を95°C、100°C、105°Cと変え、90秒間ホットプレートにてベークして、各々1.5 μm厚のレジスト膜を得る。各レジスト膜にニコン社製g線ステッパー（FX-604F）にてラインとスペース幅が1:1となった種々の線幅がそろったテストパターンを露光し、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で23°C、60秒間現像する。そして5 μmのライン・アンド・スペースが1:1に解像されている露光エネルギー量を感度Sとして観察を行う。

【0021】

(塗布性)

感光性樹脂組成物をクロム膜付ガラス基板(360mm×465mm)上に回転塗布し、100°C、90秒間ホットプレートにてベーク後、1.5 μm厚のレジスト膜を得る。次に、塗布性(膜厚均一性)を確認するために面内の600点の膜厚測定を行い、面内最大膜厚差(r)および標準偏差(σ)を測定する。

【0022】

比較例1

重量平均分子量がポリスチレン換算で15,000のノボラック樹脂を用いること以外は実施例1と同様に行い、表1および表2の結果を得た。

【0023】

比較例2

重量平均分子量がポリスチレン換算で10,000のノボラック樹脂を100重量部とし、3,4,4' - テトラヒドロキシベンゾフェノンと1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロライドのエステル化物の添加量を25重量部とすること以外は実施例1と同様に行い、表1および表2の結果を得た。

【0024】

【表1】

表 1

実験条件	重り比	分子量	感光剤量	感度差△S(△S = 105℃ - 95℃)			
				95℃	100℃	105℃	110℃(95)
実施例1	100:3	6,000	19	17.0	21.2	23.4	4.9
比較例1	100:3	15,000	19	26.3	30.3	34.0	7.7
比較例2	100:0	10,000	25	16.0	20.4	23.4	7.4

【0025】

【表2】

表 2

	塗布性	
	r (Å)	σ (Å)
実施例1	350	60.0
比較例1	570	111.0
比較例2	640	127.0

【0026】

実施例、比較例で得られたレジストパターンは、何れにもスカムは認められず、レジストパターンの形状も良好であった。しかしながら上記表1および表2から明らかなように、塗布性、ピーク条件による感度差△S（ピーク温度105℃としたときの感度とピーク温度95℃としたときの感度の差）、すなわちプロセス条件によるレジストパターンの線幅均一性に関し、本発明の感光性樹脂組成物は、比較例の感光性樹脂組成物に比べて良好である。これが、アルカリ可溶性樹脂の主な構成要素であるノボラック樹脂の分子量を小さくすること、および感光剤の添加量を少なくすることによってはじめて達成されることも、表1および表2から明らかである。また△Sが小さいということは一定露光量のもと、

同一基板内で温度分布などにより温度差が生じた場合も所望のレジストパターンの寸法の変動が小さい、すなわち線幅均一性が優れていることになる。したがって、本発明の感光性樹脂組成物により、高感度化、塗布性の改善、プロセス依存性の改善そしてレジストパターンの線幅均一性の向上を図ることができることが可能となる。これらの特性は、特に高精細な液晶ディスプレーの製造のために欠かせない要件である。

【0027】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明により、高残膜性および高感度化を両立させることができが実用上可能で、さらに塗布性およびレジストパターンの線幅均一性に優れ、プロセス依存性の小さい感光性樹脂組成物を得ることができる。

【書類名】要約書

【要約】

【目的】高残膜性および高感度化を両立させることが実用上可能で、さらに塗布性およびレジストパターンの線幅均一性に優れ、プロセス依存性の小さい感光性樹脂組成物。

【構成】アルカリ可溶性樹脂およびカノンジアント基を含む感光剤を含有する感光性樹脂組成物において、アルカリ可溶性樹脂がポリスチレン換算重量平均分子量3,000～12,000のノボラック樹脂を含有し、かつキノンジアジド基を含む感光剤がアルカリ可溶性樹脂100重量部に対し1～20重量部である感光性樹脂組成物。

認定・付加情報

特許出願の番号 平成11年 特許願 第367237号

受付番号 59901262955

書類名 特許願

担当官

成

第一担当上席審査官

平成11年12月10日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成11年12月24日

次頁無

出願人履歴情報

1. 変更年月日 1998年 5月 7日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都文京区本駒込二丁目28番8号 文京グリーンコート
センターオフィス9階
氏 名 クラリアント ジャパン 株式会社

